

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-006282
(43)Date of publication of application : 11.01.1991

(51)Int.CI. C09J201/00
C09D 5/00
C09J 11/06

(21)Application number : 01-140725 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 02.06.1989 (72)Inventor : TAKARADA MITSUHIRO
SATO KAZUHARU

(54) PRIMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition capable of forming a coating film excellent in abrasion resistance on the surface of a thermoplastic resin molding by dissolving a specified copolymer containing a specified alkoxy silylated monomer, an alkyl acrylate polymer, a crosslinking agent, and an ultraviolet absorber in an organic solvent.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. organic copolymer of an alkoxy silylated acrylic and/or vinyl monomer (e.g. 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and vinyltrimethoxysilane), vinyl acetate, and other monomer copolymerizable therewith [e.g. methyl (meth)acrylate], 10-100 pts.wt. 1-8C alkyl (meth)acrylate (co)polymer, 20-100 pts.wt. crosslinking agent for the alkoxy silylated copolymer, and 10-100 pts.wt. ultraviolet absorber are dissolved in an organic solvent to give a primer composition for forming an abrasion-resistant silicone coating film excellent in adhesiveness, durability and weather resistance on the surface of a molding of a thermoplastic resin such as polycarbonate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-6282

⑫ Int. Cl. 3

C 09 J 201/00
C 09 D 5/00
C 09 J 11/06

識別記号

J A Q
P P F
J A U

府内整理番号

7038-4 J
7038-4 J
7038-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)1月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 プライマー組成物

⑮ 特願 平1-140725

⑯ 出願 平1(1989)6月2日

⑰ 発明者 宝田 充 弘 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコーン電子材料技術研究所内

⑰ 発明者 佐藤 和治 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコーン電子材料技術研究所内

⑰ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑰ 代理人 弁理士 山本 充一 外1名

明細書

(産業上の利用分野)

本発明はプライマー組成物、特にポリカーボネートのような熱可塑性プラスチック成形品の表面に接着性、耐久性、耐候性のすぐれたシリコーン系耐摩耗性被膜を成形させるためのプライマー組成物に関するものである。

(従来の技術)

熱可塑性プラスチック、特にポリカーボネート樹脂は透明性にすぐれおり、軽量で耐衝撃性にもすぐれていることからガラスに代る構造材料として広く使用されているが、このものは摩耗しやすいし、有機溶剤に侵され易く、しかも経時変化によって着色、劣化するという欠点がある。

そのため、この成形品についてはその表面を熱硬化性樹脂で被覆することが提案されており、これらの中ではオルガノポリシロキサンで被覆したものが耐摩耗性、耐溶剤性のすぐれたものになるということからオルガノポリシロキサンが有用なものとされているが、このオルガノポリシロキサン系塗膜による被覆はポリカーボネート樹脂など

1. 発明の名称

プライマー組成物

2. 特許請求の範囲

1. A) アルコキシシリル基を含有するアクリル系および/またはビニル系单量体、酢酸ビニルとこれら单量体と共に重合可能な他の单量体との有機共重合体 100重量部、
 B) 炭素数1~8のアルキルアクリレートおよび/またはアルキルメタクリレートの重合体もしくは共重合体 10~100重量部、
 C) アルコキシシリル基を含有するアクリル系および/またはビニル系有機共重合体の架橋剤 20~100重量部、
 D) 紫外線吸収剤 10~100重量部、
 を有機溶剤に溶解してなることを特徴とする
 プライマー組成物。

3. 発明の詳細な説明

の熱可塑性プラスチック表面への均一な接着性、表面での耐候性、耐久性が不充分であるために、下塗り剤を塗布したのち、オルガノポリシロキサン系塗膜を施す方法が提案されている。

そして、この下塗り剤としては、1) 熱可塑性アクリル系プライマー（特開昭52-138565号公報参照）、2) アミノ基などの官能基を有するアクリル樹脂系プライマー（特開昭53-138476号公報参照）、3) アミノ基またはヒドロキシ基などの官能基を有するアルコキシシランと環状酸無水物との反応物よりなるシリコーン系プライマー（特開昭53-81533号公報参照）、4) エポキシシランの加水分解物とアミノシランとの混合物よりなるシリコーン系プライマー（特開昭54-63176号公報参照）、5) 官能基含有熱可塑性アクリル樹脂と紫外線吸収剤よりなるアクリル系プライマー（特表昭55-500809号公報参照）、6) 热硬化性アクリル・エマルジョンと紫外線遮蔽性化合物よりなるアクリル系プライマー（特開昭55-160033号公報参照）、7) アミノシラン、エポキシシランお

むしろ悪くなる場合もあり、さらにOH基、-COOH基を含んでいることから容易にアルコキシ基と反応するためにプライマー液が経時変化によって増粘して塗布しにくくなり、重合度の上昇で接着性が低下するという欠点がある。また、この5)については耐候性はかなり改善されるが長期の耐候性にはなお不充分で、耐候性をよくするために厚塗りすると耐摩耗性のポリオルガノポリシロキサン塗膜が歓らかくなつて耐摩耗性が低下し、紫外線吸収剤を増量していくと被覆が白化したり、接着不良になるという不利があり、6)についてはエマルジョンであるために水に対する溶解性の点から紫外線吸収剤の種類が限定され、したがつて有効な紫外線吸収剤を選択することができず、耐候性改善も満足すべきレベルに達せず、さらにはアクリル樹脂が熱硬化性であるために接着性が劣るものになるという傾向がある。なお、この7)には上記した3)、4)と同様な不利があり、8)については紫外線吸収剤が一種のラジカル安定剤となるためにこれを多量に含有したアクリル

および酸無水物の反応物よりなるシリコーン系プライマー（特開昭56-16573号公報参照）、8) アクリル系モノマーとエポキシメタクリレートおよびヒドロキシ・ベンゾフェノン系紫外線吸収剤との反応物よりなる熱可塑性アクリル系プライマー（特開昭57-23661号公報参照）、9) メラミン系架橋剤含有熱硬化性アクリル樹脂と紫外線吸収剤よりなるアクリル系プライマー（特公昭60-53701号公報参照）などが知られている。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、これらのプライマー塗布は必ずしも満足すべき効果を与えず、例えば上記1)、2)の場合には基材への接着性はかなり改善されるものの、アミノ基などのような活性水素基を含有するものが存在するとその部分から吸湿するために耐水接着性がわるくなり、耐候性も殆んど改善されないという不利があり、3)、4)については基材への接着性はかなり改善されるが活性水素基が残存していると耐水接着性が不充分となり、アミノ基を含有しているために貯変し易く、耐候性は

系ポリマーは作りにくく、したがつて耐候性、接着性の改善が不充分になるという欠点があり、この9)についても耐候性は改善されるが接着性がよくないという不利がある。

（課題を解決するための手段）

本発明はこのような不利を解決したプライマー組成物に関するものであり、この組成物はA) アルコキシリル基を含有するアクリル系および/またはビニル系单量体、酢酸ビニルとこれら单量体と共に重合可能な他の单量体との有機共重合体100重量部、B) 炭素数1～8のアルキルアクリレートおよび/またはアルキルメタクリレートの重合体もしくは共重合体10～100重量部、C) アルコキシリル基を含有するアクリル系および/またはビニル系有機共重合体の架橋剤20～100重量部、D) 紫外線吸収剤10～100重量部、を有機溶剤に溶解してなることを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らはポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂成形品のオルガノポリシロキサン系塗膜被覆時における接着性、耐候性を向上させる

プライマー組成物の改良について種々検討した結果、このプライマー組成物をアルコキシシリル基を含有する単量体、酢酸ビニルおよびこれら単量体と共重合可能な他の単量体との有機共重合体に、ポリアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシシリル基含有有機共重合体の架橋剤および紫外線吸収剤とを添加したものとすると、このものは経時変化がなく接着性、耐候性の改善効果のすぐれたものとなるので、このものを塗布し硬化させたのち、無機微粒子を含有するオルガノポリシリコン系耐摩耗性被覆を施したプラスチック成形品は耐候性、接着性にすぐれたものとなり、黄変することもなくなるということを見出し、このプライマー組成物における各成分の種類、組成比などについての研究を進めて本発明を完成させた。

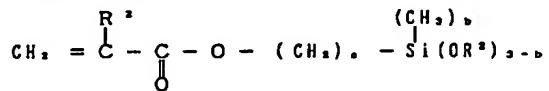
(作用)

本発明のプライマー組成物を構成するA)成分としての有機共重合体はアルコキシシリル基を含有するアクリル系および/またはビニル系単量

から選択される炭素数1～6の1価炭素水素基、aは1～3、bは0または1であるものとされるが、これには3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリイソブロベノキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリブトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリブトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリブトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジブトキシシラン、メタクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、または一般式

体、酢酸ビニルとこれらの単量体と共に重合可能な他の単量体との共重合体とされる。このものはアルコキシシリル基の導入によって上記被覆層との反応性が付与され、接着性が向上されるし、アルコキシシリル基同志の架橋によりプライマー層が熱硬化性となるので耐候性が向上し、耐久性を付与できるが、このアルコキシシリル基を含有する単量体の含有量は2重量%以下では熱硬化性とならず、耐候性、耐久性が改良されず、50重量%以上とすると硬くなりすぎて接着性が低下するので2～50重量%含有するものとする必要がある。

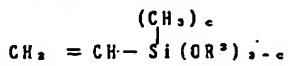
このアルコキシシリル基を含有するアクリル系単量体は一般式



で示され、R²は水素原子またはメチル基、R³はメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基などのアリール基

エトキシシラン、メタクリロキシメチルメチルジブトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジブトキシシラン、アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、アクリロキシメチルメチルジブトキシシランなどが例示され、これらの中では取り扱いやすさ、架橋密度、反応性などから3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランが好ましいものとされる。

また、このアルコキシシリル基を含有するビニル系単量体は一般式



で示され、R³はR²と同じ種類の炭素数1～6の1価炭化水素基またはアルキルオキシアルキル基、cは0または1であるビニル官能性アルコキシシラン、または一般式



で示され、R' は上記と同じ、d は 0 または 1 であるビニル官能性アルコキシシランとされ、これにはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジブトキシシラン、ビニルメチルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-ビニロキシプロビルトリメトキシシラン、3-ビニロキシプロビルトリエトキシシラン、3-ビニロキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-ビニロキシプロビルメチルジエトキシシラン、3-ビニロキシプロビルメチルジブトキシシランなどが例示されるが、これらの中では取り扱いやすさ、反応性からビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-ビニロキシプロビルトリメトキシシランが好ましいものとされる。

子数が 1 ~ 8 のアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートがあり、これにはメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどの例示されるが、これは他の共重合体可能な任意の単量体としてのアクリルアミド、アクリロニトリル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、スチレン、エチレングリコールジメタクリレートなどであってもよい。しかし、アルコキシシリル基と反応し得る単量体、例えば 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロビルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミドなどは本発明のプライマー組成物を増粘、ゲル化など経時変化させるので好ましいものではない。

この A) 成分としての有機共重合体は上記したアルコキシシリル基を含有する単量体、酢酸ビニル、グリシル(メタ)アクリレートおよびアル

また、この A) 成分の有機共重合体については酢酸ビニルも必須成分とされており、これはポリカーボネートとの接着性を向上させるものであるが、これは酢酸ビニルの含有率が 2 重量% 以下ではポリカーボネートとの接着性向上が期待できず、40 重量% 以上とすると熱可塑性が高まって耐熱性、耐久性が改良されなくなるので、有機共重合体中における酢酸ビニルの含有率は 2 ~ 40 重量% とすることが好ましい。

前記のアルコキシシリル基を含有するアクリル系および/またはビニル系単量体と共重合可能な単量体としてはグリシルアクリレート、グリシルメタクリレート、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アリルグリシルエーテルなどがあげられるが、特にはグリシル基を含有する単量体を共重合させれば、より一層プラスチック基体とオルガノポリシロキサン層との接着性が高くなるが、これは有機共重合体中に 2 ~ 40 重量% 含有させることが望ましい。

さらに共重合体可能な単量体としては、炭素原

キル(メタ)アクリレートなどを含有する溶液にジクミルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイドなどのバーオキサイド類またはアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などから選択されるラジカル重合用触媒を加え、加熱下に反応させることによって容易に得ることができるが、この有機重合体は後記する C) 成分と反応して D) 成分を固定化するためのものである。

つぎに本発明のプライマー組成物を構成する B) 成分としてのポリアルキル(メタ)アクリレートは接着性を低下させることなく、プライマー溶液を増粘させるものであり、プライマー膜厚を管理する上で必須成分とされるものであるが、これはまたプラスチック基体に対するプライマー組成物の投錨効果を促進するためのものであり、これにはメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレートなどの重合体あるいはこれらの共重合体が例示される。なお、この B) 成分の配合量は前記し

た A) 成分 100重量部に対して、10重量部以下ではプライマー膜厚が低くなりすぎて、D) 成分である紫外線吸収剤の絶対含有量が少なくなつて耐候性の劣るものとなり、100重量部以上とすると粘度が高くなりすぎて作業性や被膜の耐熱性、耐熱衝撃性などがわるくなり易くなるので、10～100重量部の範囲とする必要がある。

また、本発明のプライマー組成物を構成する C) 成分としての架橋剤は前記した A) 成分を架橋させるためのものであることから、この A) 成分を架橋するものであれば特に限定されるものではないが、この好みしいものとしてはアミノ官能性アルコキシシランとエポキシ官能性アルコキシシランの付加物のアミド化物あるいは部分的にシリル化されたアミノ官能性アルコキシシランとエポキシ官能性アルコキシシランの付加物のアミド化物、アミノ官能性アルコキシシランと酸無水物の付加物、アミノ官能性アルコキシシランあるいはこの加水分解物などが例示される。また、本発明のプライマー組成物は耐候性を向上させる目的

3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)アミノメチルスチリルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-アミノメチルスチリルメチルジメトキシシランなどが例示されるが、これらの中では接着性、操作性の点から N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランが好みしいものとされる。

また、ここに使用されるエポキシ官能性アルコキシシランとしては 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、5,6-エポキシヘキシルトリメトキシシラン、

で後記する D) 成分としての紫外線吸収剤を比較的多量に含有するものであるが、これをプライマー樹脂中に固定するには特に上記したアミノ官能性アルコキシシラン、エポキシ官能性アルコキシシランおよびシリル化剤との反応生成物をアミド化して得られたものを使用することが好ましく、これによれば耐水性よく接着性を付与することができるし、このアミド化物は多量の紫外線吸収剤をプライマー樹脂中に接着性を損なうことなく固定化させるという作用をもっている。

これらの架橋剤を作るために使用されるアミノ官能性アルコキシシランとしては N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(4-アミノブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(4-アミノブチル)-

ン、5,6-エポキシヘキシルメチルジメトキシシラン、7,8-エポキシオクチルトリメトキシシラン、9,10-エポキシデシルトリメトキシシランなどが例示されるが、これらの中では反応性、操作性の点から 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジエトキシシランとすることが好みしい。

なお、ここに使用されるシリル化剤としてはヘキサメチルジシラサン、N、N-ビス(トリメチルシリル)ホルムアミド、N、N'-ビス(トリメチルシリル)ウレアなどが例示されるが、このものはアミノ官能性アルコキシシランとエポキシ官能性アルコキシリル基との反応により、生成するOH基を保護してOH基とアルコキシリル基との反応を防止してこの反応生成物の経時変化を防止するものである。

このアミノ官能性アルコキシシランとエポキシ官能性アルコキシシランおよびシリル化剤の反応

はアミノ官能性アルコキシランとシリル化剤との混合物にエポキシ官能性アルコキシランを滴下し、加熱反応させればよいが、これはアミノ官能性アルコキシランとエポキシ官能性アルコキシランとを反応させ、この反応生成物にシリル化剤を添加して反応させるようにしてもよい。なお、この反応におけるアミノ官能性アルコキシランとエポキシ官能性アルコキシランの配合比はエポキシ基／アミノ基のモル比が0.3以下では1分子中の架橋に関与するアルコキシ基の数が少なすぎて硬化性が弱くなるし、分子全体の広がりがなくなり面接着性が弱くなつて接着性が劣るようになり、これが1.2以上になると後述するアミド化においてアミド化し得る=N-H基が殆どなくなって耐水接着性がわるくなるので、0.3～1.2の範囲とするが好ましい。

本発明におけるC)成分として特に好ましいものは、この反応生成物をアミド化したものとされ、このアミド化は酢酸クロリド、酢酸プロミド、プロピオン酸クロリド、酢酸クロリド、無水

上とすると本発明における上記したA)～C)成分の混合物に相溶せず、プライマー層が白濁するので、10～100重量部の範囲とする必要がある。

なお、この紫外線吸収剤としては具体的には2,4-ジヒトロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジエトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジプロポキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジブトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジセチアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキ

酢酸、酢酸イソプロペニル、ベンゾイルクロリドなどで例示されるカルボン酸の酸ハロゲン化物、酸無水物、酸イソプロペニルエステル化合物と反応させればよい。

なお、本発明のプライマー組成物中におけるこのC)成分の配合量は前記したA)成分100重量部に対して20重量部以下では基材に対する接着性が不充分となり、100重量部以上とするとプライマー層における架橋密度が高くなりすぎて得られる被膜の硬度が高くなつて逆に接着性が不良となるので、20～100重量部の範囲とすることが必要とされる。

つぎに本発明のプライマー組成物を構成するD)成分としての紫外線吸収剤はプライマー層およびプラスチック基体を光から保護するための必須成分であり、これはサルチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系の公知のものとすればよいが、この配合量は前記したA)成分100重量部に対して10重量部以下では耐候性の改善効果がなく、100重量部以

シ-3',5'-ジセチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-シクロヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、エチル3,3-ジフェニル-2-シアノアクリレート、オクチル3,3-ジフェニル-2-シアノアクリレートなどが例示されるが、これらにフェノール系、リン酸系、ヒンダードアミン系の酸化防止剤を添加することは任意とされる。

本発明のプライマー組成物は上記したA)～D)成分の所定量を混合することによって得ることができると、このプライマー組成物によるプラスチック基材の処理は予め清浄化したプラスチックフィルム、基板などの表面にこのプライマー組成物の有機溶剤希釈液、例えばこのプライマー組成物をメタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、メトキシエタノール、エト

キシエタノール、ブトキシエタノール、シアセトンアルコールなどアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物類など、またこれらの混合溶剤で希釈した液を塗布し、この有機溶剤を室温または加熱下で蒸発させて厚さ1~10μm、好ましくは2~5μmの塗膜を形成させるようすればよい。なお、この有機溶剤希釈液は粘度が5cS以下では塗膜を厚くすることができず、30cS以上とすると取扱いや塗布方法が難しくなるので5~30cSの範囲のものとすることがよいが、これに塗膜の平滑化のためにフッ素系あるいはシリコーン系の界面活性剤を添加することは任意とされるし、さらにこの塗膜の硬化を促進させるためにこれに例えばアルキルチタネート、アルキルチタネートホモポリマー、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート、ジブチルすずシオクテート、ジブチルすずシラウレートなどの硬化触媒を添加することも任意とされる。

トリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シランなどの加水分解物または共加水分解物に平均粒径が1~100μmのコロイダル無機微粒子を水またはメタノール、エタノール、イソブタノール、シアセトンアルコールなどのアルコールに分散させたものを5~70重量%添加したものを塗布し、50~140℃に加熱硬化させると、このプラスチック成形品はその表面に本発明のプライマー組成物が塗布されていることから、このプライマー被膜とオルガノポリシロキサンとの相乗作用によって、接着性、耐久性および耐摩耗性にすぐれたものになるという有利性が与えられるが、これは水またはアルコールに分散したコロイダルシリカを含有するオルガノポリシロキサンを使用すればより高い接着性が与えられる。

このようにして得られる本発明のプライマー組成物による硬化被膜を設けたプラスチックフィルム、基板などのプラスチック成形品は初期接着性、耐熱性、耐温水性、耐候性のすぐれたものとされるが、このものはこのプライマー被膜の上に公知のコロイダルシリカ、コロイダルチタニア、コロイダルアルミナなどの無機微粒子の1種または2種以上を含有するオルガノポリシロキサン組成物、例えば一般式



で示され、R⁰は炭素数1~6の1価炭化水素基、R¹は炭素数1~6の1価炭化水素基またはアルキルオキシアルキル基、mは0、1または2であるアルコキシシラン、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、フェニル

(実施例)

つぎに参考例、本発明の実施例および比較例をあげるが、例中の部、%は重量部、重量%を示したものであり、この例で得られた塗膜の性能評価は以下の方法による測定結果を示したものである。

(耐摩耗性)

テーパー型摩耗試験機を用いて、500g荷重、研磨紙cS-10で100回転したのち、ヘイス・メーターで磨耗率(%)を測定し、5%以下を良好とした。

(接着性)

基盤目(1mm間隔10×10)テープ剝離テストを実施し、塗膜の残ったます目を数えた。(完全接着している状態を100/100で表わした。)

(耐熱性)

100℃で100時間経過後の塗膜の外観を目視で判定した。

(耐沸水性)

100℃の沸水に2時間没浸後の塗膜の外観を目

視で判定すると共に、接着性テストを行なった。

〔耐候性〕

サンシャイン・ウエザオメーターで3,000時間、暴曇後の塗膜の外観を目視で判定すると共に、接着性テストを行なった。

〔参考例1〕 A) 成分の合成

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレートを第1表に示した配合量で混合した5種類の混合物100部に、アソビスイソブチロニトリル0.5部を溶解し、これをシアセトンアルコール100部に80~90°Cで窒素気流下に5時間かけて滴下してアルコキシシリル基含有共重合体液I~V(有効成分50%)を作った。

第1表

| 成分 | 合成例 | | 比較合成例 | | |
|------------------------|-----|----|-------|----|----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 酢酸ビニル | 10 | 5 | — | 10 | — |
| グリシジルメタクリレート | 10 | 5 | — | — | 10 |
| メチルメタクリレート | 50 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| エチルアクリレート | 10 | 10 | 20 | 10 | 10 |
| 合成液 No. | I | II | III | IV | V |

〔参考例2〕 C) 成分の合成

2ℓのセバラブルフラスコに3-2'(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン222gとヘキサメチルジシラザン242gを仕込み、窒素気流下に120°Cでこれに3-グリシドキシプロピル

メチルジエトキシシラン496gを滴下し、続いて120°Cで5時間加熱攪拌してシリル化されたアミノシランとエポキシシランの付加物を得た。

ついでこの反応生成物を30~50mmHg、100°Cで減圧処理したところ、粘稠な化合物862gが得られたので、これにトルエン862gを仕込み、窒素気流下に室温で無水酢酸141gを滴下し、110°Cで2時間加熱攪拌したのち、50°Cでメタノール141gを滴下し、50°Cで1時間加熱攪拌し、30~50mmHg、100°Cで低沸点分を除去したところアミド化物が得られたので、これをエチルセロソルブで有効成分25%に調整してC)成分溶液とした。

〔参考例3〕 コロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物の製造

1ℓのセバラブルフラスコにメチルトリエトキシシラン164gとイソブタノール46gを仕込み、氷冷下に攪拌しながら5°C以下でコロイダルシリカ・スノーテックス-0〔日産化学(株)製商品名、SiO₂含有率20%〕138gを添加し、5°C以下で2時間、さらに20~25°Cで8時間攪拌したのち、

エチルセロソルブ36g、2、4-ジヒドロキシベンゾフェノン1.8g、ポリエーテル変性シリコン・KP-341〔信越化学工業(株)製商品名〕0.1g、プロピオン酸カリウム0.15gを加えたところ、コロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物が得られた。

実施例1~2、比較例1~3

前記した参考例1で得たA)成分溶液(合成液I~V)8.0部、B)成分としての平均分子量が15万のポリメチルメタクリレート2.0部、参考例2で得たC)成分溶液10部、D)成分としての2-(2'-ヒドロキシ-5'-テブチルフェニル)ベンゾトリアゾール1.5部、エチルセロソルブ70部およびシアセトンアルコール8.5部を混合してプライマー組成物を作り、これをポリカーボネート板に浸漬法で塗布し、80°Cで10分間加熱処理後、前記した参考例3で得たコロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物を浸漬法で塗布し、風乾後120°Cで2時間加熱し硬化させて試験片を作り、この塗膜の性能評価を行なったところ

る、第2表に示したとおりの結果が得られた。

第 2 表

| 項目 | 例 No | 実 施 例 | | 比 較 例 | | |
|------------------|------|-----------|-----------|---------------|------------|---------------|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| A) 成分溶液Na | | I | II | III | IV | V |
| 外 観 | | 異常なし | 異常なし | わずかに 白化 | 異常なし | 異常なし |
| 耐摩耗性 | | 良好 | 良好 | 不良 | 良好 | 良好 |
| 接着性 | | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| 耐 热 性 | | 異常なし | 異常なし | ミクロクラック あり | 異常なし | ミクロクラック あり |
| 耐 沸 水 性 | 外 観 | 異常なし | 異常なし | 白化 | 白化 | 白化 |
| | 接着性 | 100/100 | 100/100 | 50/100 | 90/100 | 90/100 |
| 耐 候 性 | 外 観 | わずかに 変 | わずかに 変 | 剝離 | クラック あり | 剝離 |
| | 接着性 | 100/100 | 100/100 | 0/100 | 30/100 | 0/100 |